

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-223121

(43)Date of publication of application : 07.11.1985

(51)Int.Cl.

H01L 21/30  
G03F 7/20

(21)Application number : 59-078868

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.04.1984

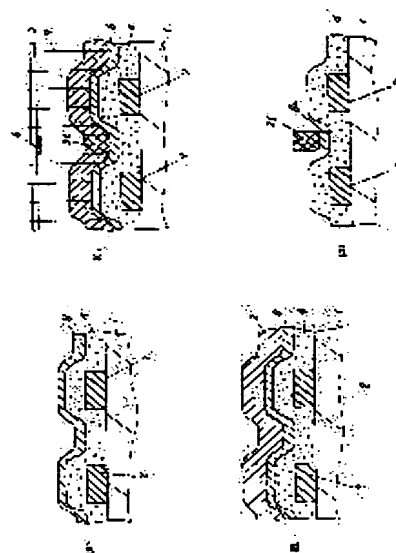
(72)Inventor : SASAGO MASARU  
ENDO MASATAKA  
TAKEYAMA KENICHI  
NOMURA NOBORU

## (54) PATTERN FORMING METHOD

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To prevent the deterioration of resolution and the accuracy of a pattern due to the effect of reflected beams resulting from the stepped section and smoothness of a foundation substrate by applying a water-soluble antireflection organic film on the substrate and forming resist on the organic film.

**CONSTITUTION:** Stepped sections 2 consisting of an insulator, etc. are shaped on a semiconductor substrate 1, and a metallic film having high reflectivity such as an Al film 4 as a wiring is evaporated. A water-soluble antireflection organic film 8 is applied. A positive type UV resist 3 is applied on the water-soluble antireflection organic film 8, and the organic film 8 is exposed by ultraviolet rays 7 through a chromium pattern 6 for a photo-mask 5. Lastly, the resist 3 exposed by an alkaline developer is removed through development while the water-soluble antireflection organic film exposed through a rinsing process is removed, thus acquiring patterns 3f, 8a. The water-soluble antireflection organic film is constituted by a water-soluble organic matter, such as polysaccharide, protein, polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, etc. and a substance absorbing beam (ultraviolet rays) having 500nm or less, such as an acid, basic dyes and a crosslinking agent for adjusting the speed of dissolution to water, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-223121

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)11月7日

H 01 L 21/30

Z-6603-5F

G 03 F 7/20

7124-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 パターン形成方法

⑯ 特 願 昭59-78868

⑰ 出 願 昭59(1984)4月19日

⑱ 発 明 者	笹 子 勝	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	遠 藤 政 孝	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	竹 山 健 一	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	野 村 登	門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	門真市大字門真1006番地	
⑲ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外1名	

# 明 細 書

## 1、発明の名称

パターン形成方法

## 2、特許請求の範囲

- (1) 基板に水溶性反射防止用有機膜を塗布する工程、前記水溶性反射防止用有機膜上に放射線感应性樹脂を塗布形成する工程、選択的に放射線を露光する工程、前記選択的に露光した放射線感应性樹脂と直下の前記水溶性反射防止有機膜を同時に現像除去する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。
- (2) 水溶性反射防止用有機膜が、水溶性有機物と500nm以下の光を吸収する物質と架橋剤と水を含むことを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のパターン形成方法。
- (3) 水溶性有機物が、多糖体、たんぱく質、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールを少なくとも一つを含むものであることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載のパターン形成方法。
- (4) 架橋剤が、ジアルデヒドデンプン、重クロム

酸塩、ジアジド化合物、アジド化合物、アルデヒド化合物を少なくとも一つを含むものであることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載のパターン形成方法。

## 3、発明の詳細な説明

### 産業上の利用分野

本発明は半導体集積回路の製造等において、特にフォトリソグラフィのパターン形成における、下地基板からの反射を防止し、段差上でのパターン精度を向上し、かつ解像度を高めるための、放射線感应性樹脂の下敷に水溶性有機膜を使用するパターン形成方法である。

### 従来例の構成とその問題点

集積回路の高集積化、高密度化は従来のリソグラフィ技術の進歩により増大してきた。その最小線幅も1μm前後となっており、この加工線幅を達成するには、高開口レンズを有した縮小投影法により紫外線露光する方法、基板上に直接描画する電子ビーム露光法、X線を用いたプロキシミティ露光法があげられる。しかし、いずれの方

法もスルーブットを<sup>粘性</sup>にすることなく良好な線幅制御と高解像度及び良好な段差部のカバレジを同時に得ることは困難である。特に実際の集積回路においては必然的に凹凸が発生し、放射線感応性樹脂（以後、レジストと略）を塗布した後では、凹凸部におけるレジストの膜厚差が発生し、良好な線幅制御が不可能となる。

このことを第1図を用いて説明する。第1図は従来法により単層レジスト膜を段差部へ塗布し、その段差部に対して交叉してパターンニングを行なった状態を示したものである。第1図(A)は半導体基板等の基板1上に $\text{SiO}_2$ 膜2等の段差物パターン2aが形成されておりその上にレジスト3が塗布された状態の断面図である。この場合、段差物パターン2aがない平坦な膜上のレジスト3の膜厚を $t_{R1}$ の厚さに塗布した時、段差物パターン2a上のレジスト3の膜厚は、レジスト自身の粘性と塗布時の回転数により膜厚 $t_{R2}$ に決定される。この時 $t_{R1} = t_{R2}$ にすること、つまり凹凸部でのレジスト膜の膜厚差を皆無にすることは物理的に

不可能である。このように $t_{R1} \neq t_{R2}$ の膜厚においてレジストパターンを形成した場合の平面図を第1図(B)に示す。

これは、段差物パターン2aに対して直角に交叉して形成されたレジストパターン3の膜厚 $t_{R1}$ の位置でパターン幅が $\ell_1$ と決定されると、膜厚 $t_{R2}$ では $t_{R1} > t_{R2}$ という関係があるためパターン幅は $\ell_2$ でかつ $\ell_1 > \ell_2$ となり段差部における寸法変換差が発生してしまう。つまり、非常に微細パターンになると良好な線幅制御が得られず、更に段差物2aのエッジ部2bで実質上、平坦部の膜厚 $t_{R1}$ より厚くなるため解像度が低下する。一般に解像度はレジストの膜厚が薄くなればなるほど向上する。これは放射線自身の波長によって微細間隙になると干渉、回折現象のため入射するエネルギーが減衰してしまうためである。つまり段差物上のレジスト膜厚差を少なくするために、ただ単にレジストを厚く塗布し見掛け上のレジスト膜厚差を軽減しようとしても解像度が低下するためにパターン形成上好ましくない。

更に反射の影響について第2図を用いて説明する。

第2図(A)は基板1上の凸部状段差2に金属膜4例えばAl膜が全面に蒸着され、更に上部に感光性樹脂（以後、レジスト）3が塗布された状態にマスク5のクロム6を介して紫外線を照射した場合の断面図である。この時の紫外線（以後、UV光）の入射状態を拡大した図が第2図(B)である。入射するUV光7のうち平坦部3aへ入射するUV光7aの反射光7bは正確に $180^\circ$ の角度で反射するが、Al膜4の段差部の位置へ入射するUV光7cはAl膜4の側面から反射して反射光7cとなり、反射光7dは未露光部のレジスト領域3bに侵入し、実質現像後のレジスト断面3cはマスク5のクロム部6の幅よりも狭くなりパターン精度が劣化する。また段差間とレジストパターン端部との距離によってはレジストパターンが消滅し、パターン断線が発生する。

以上述べたように、基板上の段差や平滑性によってパターン精度が低下し微細化に対し大きな障

害であった。特に光強度の高い縮小投影露光法においては、下地反射による解像度、パターン精度の低下がはなはだしく、例えば段差を有するAl上の配線パターン形成において $2\mu\text{m}$ 以下のパターン寸法は必ず断線する現象がある。

#### 発明の目的

本発明は、従来例からも述べたように特にフォトリソグラフィにおける下地基板の段差や平滑性からくる反射光の影響による解像度の低下とパターンの精度の低下を防ぐ目的とするものである。

#### 発明の構成

本発明は、室温で可溶で、有機溶媒系のレジストが積層可能であってかつ、現像液であるアルカリ水溶液及び水に対して溶解速度が調節しうる水溶性反射防止用有機膜を使用し、基板上にこの膜を塗布した後、前記水溶性反射防止用有機膜上にレジストを重ねて塗布し、選択的に放射線例えば紫外線、遠紫外線、X線、電子線、イオン線などを露光し、前記選択的に露光したレジストとその直下の水溶性反射防止有機膜を同時に現像除去し

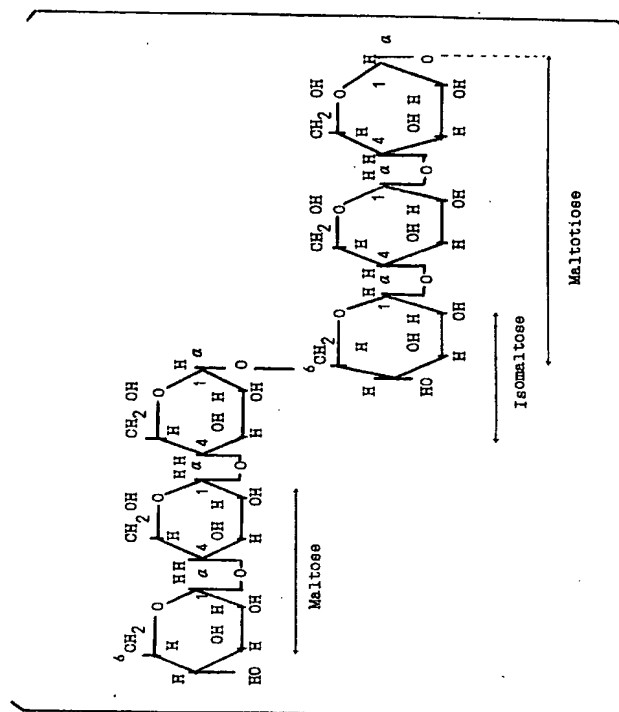
パターン形成方法を提供しようとするものである。

先に述べた水溶性反射防止用有機膜は、水溶性有機物例えば多糖体、たんぱく質、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールなどと500nm以下の光(紫外線)を吸収する物質例えば酸、塩基性染料と、水などへの溶解速度を調整するための架橋剤例えばジアルデヒドデンプン、重クロム酸塩、ジアジド化合物、アジド化合物、アルデヒド化合物などと、水とからなる構成を有するものである。

#### 実施例の説明

まず、本発明の中で特に冷水に易溶性で多糖類であるプルランを主成分とする水溶性有機膜について説明する。プルランの構造は、次のように示される。

以下 余 白



このプルランはグルコース単位を中心とするデンプン、セルロースなどの多糖類と分子構造が異なっている。そして更にその性質も異なる。例えば、デンプン、セルロースは冷水に溶けにくいに対し、プルランは冷水に易溶であり、その水溶液は水溶性高分子の水溶液の中で同一の濃度、同一の分子量においては、粘度の低いものの1つである。またプルラン水溶液は長期間安定であって、ゲル化あるいは老化現象は認められない。更にその膜は有機溶媒に対してまったく溶解しない性質も有する。つまり半導体製造におけるリソグラフィ技術に使用する有機溶媒系の放射線感応性樹脂(以後、レジスト、)を重ねて塗布しやすい性質を有している。

更に放射線例えば紫外線を吸収する材料、染料等を前記プルラン水溶液に溶解させる。この時、染料は酸性染料であるが、プルラン水溶液はpHにまったく影響されず安定した水溶液である。

そして、本発明は、レジストのパターン形成の現像工程における現像液(アルカリ水溶液)、リ

ンス液(水)に対してプルラン膜の溶解速度をコントロールするため、架橋剤としてたとえばジアルデヒドデンプンを少量混合することを特徴としている。ジアルデヒドはデンプンを過酸素酸により酸化して、デンプンの構成単位をジアルデヒドに換えたものである。このジアルデヒドデンプンは前記のプルランと反応しアセタール結合を作り水に対し難溶性を示す。

同様に、水に対する難溶性を出すため、感光性やエステル化、エーテル化させるため、重クロム酸塩、ジアジド化合物、アジド化合物(感光性)、アルデヒド化合物などと反応させるのもよい。

以下、詳細な実施例を説明する。

まず、本発明に用いる水溶性反射防止用有機膜の一例の合成方法とその性質について述べる。

ビーカーに純水(脱イオン水)を100ccを入れ温度を室温のまま、重金属を充分とった平均分子量20万のプルランを攪拌しながら添加してゆき、20分溶解させる。一方、温度80℃の温水100ccに酸性染料(500nm以下の紫外領域を吸収

する染料) 2.5gを攪拌しながら溶解していく。次にブルラン水溶液と染料水溶液を混合して染料入りブルラン水溶液を作製した。次にジアルデヒドデンプン水溶液(10%)数ccを染料入りブルラン水溶液に混合させた。この状態では、ゲル化はみられず長期間においても品質はまったく変化がみられない。この溶液を石英ガラス板上にスピナーを用いて3000rpmで回転塗布したところ、均一な5000Åの膜厚が得られ、紫外透過特性も波長500nm以下で、50%以下の透過を示し半導体製造における紫外線露光に対し充分な反射防止効果があった。更にこの水溶性有機膜を塗布した後この有機膜上にレジストの塗布を行ったところ溶解もなく、きわめて容易にレジストを積層することが可能であった。水への溶解速度も架橋剤なしの時よりも10%程度遅くなり、半導体製造における制御性もあった。

なお、ブルラン、染料、架橋剤の量は、塗布する膜厚、紫外線吸収量、水への溶解速度によって任意に選択することが可能である。また、水への

溶解性の制御には、ブルラン自身をエーテル、エステル化することも考えられる。

この水溶性反射防止用有機膜を使用したパターン形成方法の実施例を第3図を用いて説明する。

従来例の説明に使用した第2図と同様に半導体基板1上に絶縁物等の段差2が形成し、反射率の高い金属膜例えば配線となるAl膜4を蒸着する。そして前述の水溶性反射防止用有機膜8を塗布する(第3図A)。この時の水溶性反射防止用有機膜の膜厚はこの後で露光する際に施すエネルギー量によって適当に設定されるものであるが、本実施例においては2000Åに塗布形成し薄い膜とした。

続いて、ポジ型UVレジスト3を水溶性反射防止用有機膜8上に塗布する。この際、ポジ型UVレジスト3と水溶性反射防止用有機膜8とは互いに溶解することなく均一に塗布することが可能であった(第3図B)。

そして、フォトマスク6のクロムパターン6を介して縮小投影露光法によって436nmの紫外

線7を150mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギーで露光する。この時、段差側面や表面からの反射は水溶性反射防止用有機膜8中の紫外線吸収剤により吸収されるため、まったく反射が起こらずクロムパターン6通りの未露光領域3aが形成される(第3図C)。

最後にアルカリ現像液によって露光したポジ型UVレジスト3を現像除去し、同時にリンス工程で露出した水溶性反射防止用有機膜を除去しパターン3f, 8aを得た(第3図D)。

なお、水溶性反射防止用有機膜8の水への溶解速度は塗布後の熱処理や架橋剤の添加量によって自在にコントロールが可能で上層のポジUVレジストの膜厚によって設定されるものである。

第3図(d)ののち、パターン3f, 8aをマスクとしてAl膜4を選択除去して電極配線を形成する。

次に第2の実施例を第4図を用いて説明する。第1の実施例の場合には水溶性反射防止用有機膜8を露光エネルギーのうちの反射光を防ぐ最小の膜厚にしたため下地基板1の段差2の形状は変化せ

ず、ポジ型UVレジスト3は段差付近で膜厚の変動が発生し、最終的にパターン精度が劣化する。これを防ぐために、第2の実施例では水溶性反射防止用有機膜8を厚く塗布し平坦に形成する(第4図A)。この後、ポジ型UVレジスト3は平坦に塗布されるためにレジスト膜厚の変動がまったくなくなる。そして露光現像、リンス工程を加えれば、(B)のごとくパターン精度が高く、高アスペクト比パターン3f, 8aが得られた。この時、水溶性反射防止用有機膜8は熱処理を低温で行なったためかつ架橋剤の添加量を最適化したため水への溶解速度が大きく、膜厚にあまり依存しないので上層であるポジ型UVレジストパターン3fに忠実に転写される。

具体的に本発明による実験データを第5図に示す。横軸は第1図における段差エッジからマスクのクロムパターンエッジまでの距離Sを示し、縦軸はパターン形成後のレジストパターンを示した。またマスクパターンを転写したものである。これによると、従来例の曲線11に示されるもの

は $S$ (段差からの距離)が $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の距離でレジストパターンが下地 $A2$ からの反射によって、レジストパターンが断線あるいは、断線傾向となる。例えば $S$ が $0.6 \mu\text{m}$ の時は、レジストパターンが $0.6 \mu\text{m}$ とパターン細りが生じていた。一方、曲線10に示す本発明のものは、 $S$ の距離に関係なく、レジストパターンに変動なく $1 \mu\text{m}$ パターンが形成可能であった。

なお、以上の実施例ではレジストとしてポジ型のを説明したが、ネガレジストを用いた場合でも本発明を適用できることは当然である。

#### 発明の効果

本発明の効果は、パターン形成用水溶性有機膜を紫外線露光法に適用した場合、下地基板からの反射を吸収するため、パターン断線などの不良を解消しかつ、パターン精度が向上した。また、パターン形成用水溶性有機膜の膜厚を厚く塗布することにより、マスクパターン転写精度が向上し、解像度も向上した。以上、本発明は微細化をたどる半導体集積回路製造技術に非常に有益なもので

あることが言える。

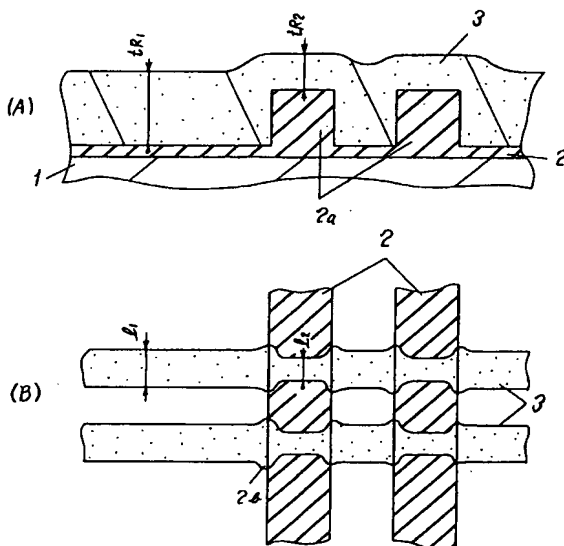
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図(A),(B)は従来例によるパターン形成後の断面図、平面図、第2図(A),(B)は従来のレジストパターン形成工程断面図、第3図(A)~(D)は本発明の第1の実施例のパターン形成工程断面図、第4図(A),(B)は本発明の第2の実施例のパターン形成工程断面図、第5図は本発明と従来例との比較データを示す図である。

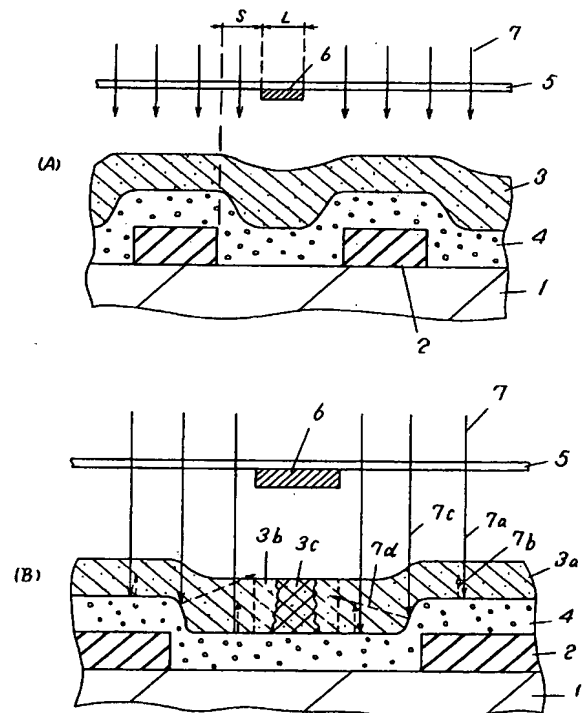
1 ……基板、2 ……段差、3 ……レジスト、4 ……水溶性反射防止用有機膜。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

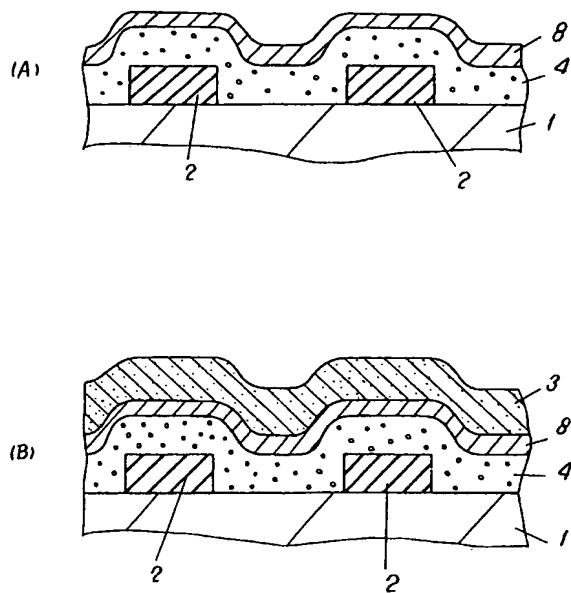
第 1 図



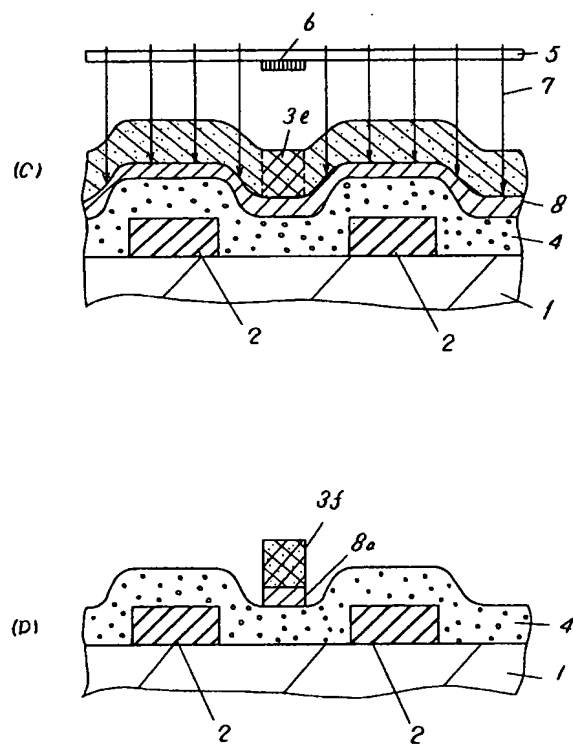
第 2 図



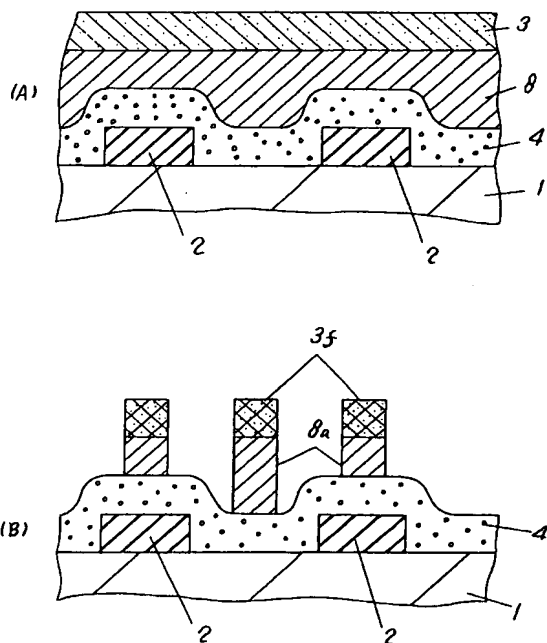
第 3 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

